

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-242229

(43)Date of publication of application : 07.09.2001

(51)Int.Cl. G01R 33/32

G01R 33/30

G01R 33/34

(21)Application number : 2001-034695 (71)Applicant : BRUKER AG

(22)Date of filing : 09.02.2001 (72)Inventor : MAREK DANIEL

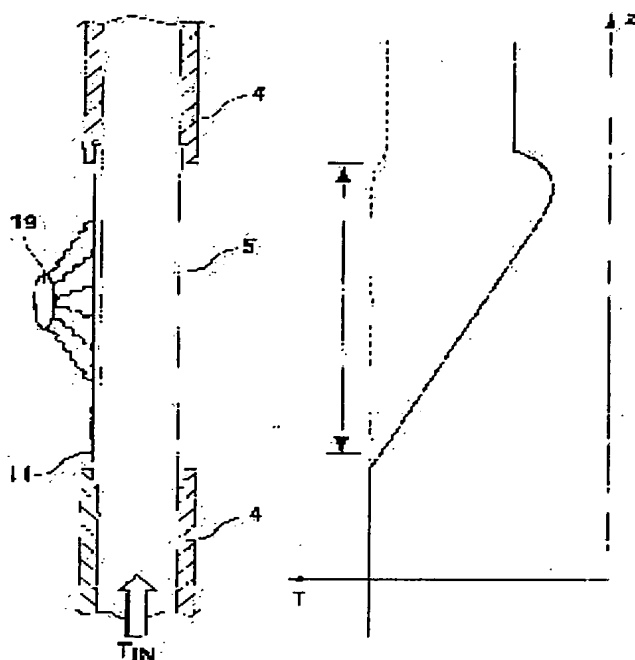
(30)Priority

Priority number :	2000 10006323	Priority date :	12.02.2000	Priority country :	DE
-------------------	---------------	-----------------	------------	--------------------	----

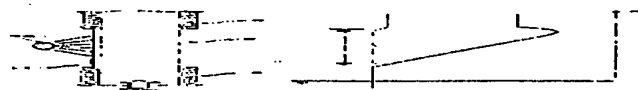
## (54) COOLED NMR PROBE HEAD EQUIPPED WITH UNIFORM TEMPERATURE CONTROL OF SAMPLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cooled NMR probe head having a temperature gradient in the Z-axis direction considerably reduced without damaging NMR measurement. SOLUTION: This NMR(nuclear magnetic resonance) probe head is equipped with an RF(radio frequency) reception coil device capable of being cooled to a very low temperature, and a room temperature pipe 4 for storing a sample tube extending in the Z-axis direction, and having sample material put therein to be inspected by the NMR measurement. The probe head is



characterized by arranging a  
temperature adjusting means 11



enclosing the sample tube 6 in the radius direction and extending in the  
Z-axis direction between the RF reception coil device and the sample tube,  
namely, the temperature adjusting means 11 having almost perfect  
permeability to an RF field or having at least an absorption coefficient of less  
than 5%, preferably less than 1%, to the RF field. Therefore, the temperature  
gradient in the Z-axis direction is reduced simply and considerably without  
impairing the NMR measurement.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.02.2001

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection] 08.04.2003

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-242229

(P2001-242229A)

(43) 公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 1 R 33/32

G 0 1 N 24/04

5 1 0 G

33/30

24/02

5 1 0 A

33/34

24/04

5 2 0 Z

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-34695(P2001-34695)

(22) 出願日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(31) 優先権主張番号 1 0 0 0 6 3 2 3 . 3

(32) 優先日 平成12年2月12日(2000.2.12)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 591148048

ブルーカー アー・ゲー

スイス国、フェルアンデン ツェー・ハー

-8117、インドゥストリーシュトラッセ26

(72) 発明者 ダニエル マーレック

スイス国 モーリケン 5103 ツェーハー

マルシュステインウェグ 2

(74) 代理人 100081880

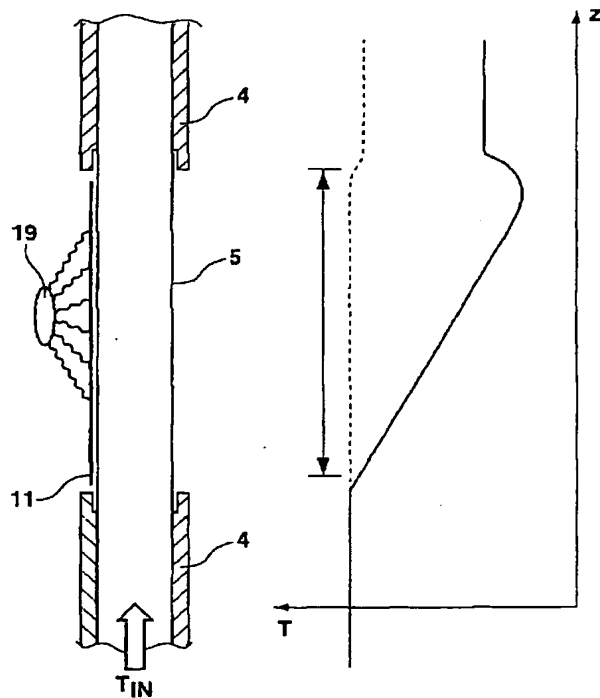
弁理士 渡部 敏彦

(54) 【発明の名称】 試料の均一な温度制御を備えた冷却NMRプローブヘッド

(57) 【要約】

【課題】 NMR測定を損なうことなくz軸方向の温度勾配がかなり低減された冷却NMRプローブヘッドを提供する。

【解決手段】 極低温に冷却可能なRF(無線周波数)受信コイル装置と、z軸方向に延在してNMR測定により検査されるべき試料物質が入った試料チューブを収納する室温パイプ(4)とを備えて成るNMR(核磁気共鳴)プローブヘッドは、前記RF受信コイル装置と前記試料チューブとの間に、半径方向に試料チューブ(6)を囲みz軸方向に延在する調温手段(11)であって、RF場に対してほとんど完全な透過性を有するか、又はRF場に対して5%未満、好ましくは1%未満の吸収率を少なくとも有する調温手段(11)が配置されることを特徴とし、それにより、NMR測定を損なうことなく、z軸方向の温度勾配を簡単にかつかなり低減する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 極低温に冷却可能な RF（無線周波数）受信コイル装置（1）と、z 軸方向に延在して NMR 測定により検査されるべき試料物質（7）が入った試料チューブ（6）を収納する室温パイプ（4）とを備えて成る NMR（核磁気共鳴）プローブヘッドにおいて、前記 RF 受信コイル装置（1）と前記試料チューブ

（6）との間に、z 軸方向に延在し、半径方向に試料チューブ（6）を囲む調温手段（11）であって、RF 場に対してほとんど完全な透過性を有するか、又は RF 場に対して 5%未満、好ましくは 1%未満の吸収率を少なくとも示す調温手段（11）が配置されていることを特徴とする NMR プローブヘッド。

【請求項 2】 前記調温手段（11）が、前記試料チューブ（6）を前記 RF 受信コイル装置（1）の軸方向領域において半径方向に囲み、1mm未満、好ましくは、50 $\mu$ m未満の半径方向の厚さを有する層であって、波長範囲  $100\text{nm} \leq \lambda \leq 100\mu\text{m}$  における放射を少なくとも部分的に吸収し、波長範囲  $\lambda > 100\text{mm}$  における放射に対して透過性を有する材料で形成された層を備えて成ることを特徴とする請求項 1 記載の NMR プローブヘッド。

【請求項 3】 前記層を均一に過熱する加熱手段（19）が設けられていることを特徴とする請求項 2 記載の NMR プローブヘッド。

【請求項 4】 前記調温手段（11）は、良好な導電性を有する薄い材料の各々出線及び帰線導体を備えて成る 1 以上の加熱コイル（12, 12', 12''; 13）から成り、前記加熱コイル（12; 13）の前記出線及び帰線導体は、互いに一端で電気的に接続され、他端で電流源から加熱電流を供給され得ることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかの項に記載の NMR プローブヘッド。

【請求項 5】 前記試料チューブ（6）を半径方向に囲む層は、電気的に加熱されることを特徴とする請求項 2～4 のいずれかの項に記載の NMR プローブヘッド。

【請求項 6】 前記加熱コイル（12; 13）の出線及び帰線導体は、加熱コイル全体（12; 13）が外部に対して磁氣的に補償されるように選択される異なる磁氣的感受性を有する材料から製造されることを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の NMR プローブヘッド。

【請求項 7】 前記加熱コイル（12; 13）は、前記 RF 受信コイル装置（1）に対して最小限度の結合をするように空間的に配向されることを特徴とする請求項 3～6 のいずれかの項に記載の NMR プローブヘッド。

【請求項 8】 前記電流源と加熱コイル（12; 13）との間にローパスフィルタ（15）又は並列共振回路（16, 16'）が設けられ、NMR 測定に関連してもっとも感受性の高い RF 周波数に共鳴周波数を有することを特徴とする請求項 3～7 のいずれかの項に記載の NMR プローブヘッド。

【請求項 9】 前記 RF 受信コイル装置（1）と前記室温パイプ（4）との間に、z 軸方向に延在し、半径方向に前記室温パイプ（4）を囲む、少なくとも一つの、好ましくは数個の放射シールド（9）であって、RF 場に対してほとんど完全な透過性を有し、又は RF 場に対して 5%未満の、好ましくは 1%未満の吸収性を少なくとも示す、z 軸方向に配向された 1 以上の材料から製造された放射シールド（9）を設けることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかの項に記載の NMR プローブヘッド。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、極低温に冷却可能な RF（無線周波数）受信コイル装置と、z 方向に延在して NMR 測定により検査されるべき試料物質が入った試料チューブを収納する室温パイプとを備えて成る NMR（核磁気共鳴）プローブヘッドに関する。

【0002】

【従来の技術】この種の冷却 NMR プローブヘッドは、例えば米国特許第 5,247,256 から公知である。

【0003】プローブヘッドは、高度に均質な静的  $B_0$  磁場を発生させるために、磁石中に設置されるが、測定中の受信 NMR 信号の SN 比を向上させるために、好適な熱交換装置と熱伝導部材を用いて、動作中約 10～25 K の温度にまで冷却される z 軸の周りに配置される RF 受信コイルを備えて成る。RF 受信コイルは、断熱上の理由で真空化領域に置かれ、その真空化領域は、主として、試料チューブを受け取るために z 軸を中心に円筒状に配設される室温パイプが貫通するプローブヘッドの、通常金属のケースから形成される。RF 信号を試料から RF 受信コイルまで通過可能とするために、さもないければ金属製である室温パイプは、コイルの軸方向領域においては、ほとんどの場合ガラス製のパイプである RF 透過性内部パイプによって置き換えられ、この内部パイプは空密状態で室温パイプの金属部分に接続される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】試料チューブを底部から室温パイプに挿入した後、下から室温パイプを通して流れる暖気を用いて所望の温度（通常約 300 K）に略維持して試料物質の温度を制御する。しかし、これによって、測定用試料が NMR 共鳴器の 10～25 K に冷却されたかなり冷たい周囲を“感じ”て、熱をこの方向に放射する。この失われた熱は、押し寄せる暖気の流れにより連続的に補充されて、測定用試料が略所望の温度に確実に維持されねばならない。そのため、軸方向及び半径方向の温度勾配が、測定試料に生じ、NMR 測定を大きく損なう。

【0005】したがって、本発明の課題は、上記の特徴を備え、NMR 測定を損なうことなく動作中に生じる z 軸方向の温度勾配がかなり低減された冷却 NMR プロー

ブヘッドを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】この課題は、本発明により、RF受信コイル装置と試料チューブとの間に、z軸方向に延在し、半径方向に試料チューブを囲む調温手段であって、RF場に対してほとんど完全な透過性を有し、又はRF場に対して5%未満の、好ましくは1%未満の吸収性を少なくとも有する調温手段を設けることによって、驚くほど簡単かつ有効に、達成される。

【0007】交換可能な試料チューブに加えて、本発明のNMRプローブヘッドは、いわゆるフロースルーヘッドを含み、当該フロースルーヘッドにおいては、試料チューブが固定して設置され、検査されるべき流体が一方側（底部側）の狭い導管を通じて導入され、他方側（頂部側）から導出される。この種のプローブヘッドは、連続的な流路において用いてもよく、また、（より長い測定期間のために）フロー・アンド・ストップモードで用いてもよい。これらのプローブヘッドは、試料の急速な導入や、液体クロマトグラフィー分離セルにしたがった重要な分析工程のために用いられる。前者は、フロースループローブヘッドと呼ばれ、後者は、LC-NMRカップリングと呼ばれる。この種のプローブヘッドは、LC（液体クロマトグラフィー、特にHPLC（高压液体クロマトグラフィー））ヘッドとも呼ばれる。この種のプローブヘッドは、特に極低温技術の便益を受けることができ、また本発明に係るさまざまな態様の便益も受けることができる。

【0008】これらの発明性を有する態様は、熱が測定用試料から放散すること、したがって不均一な冷却を、受信されるNMR信号を大きく損なうことなく防止する。そのような調温手段が試料チューブへの従来の加熱された空気流に対して有する主要な利点は、熱効率が試料チューブの軸方向の全長に亘り均一に作用し得るという点である。かくして、中心領域は、縁部領域と同じくらい良く調温され、それにより効果的に軸方向の温度勾配を防止する。

【0009】本発明の加熱手段は、個別に又は空気流調温手段と組み合わせて用いることもできる。両方の加熱のタイプの組み合わせには、特に、残存温度勾配を最適に抑制できるという利点がある。

【0010】これに対して、従来の加熱された空気流は、本発明に係る加熱手段がない場合、通常試料チューブの下端部の室温パイプに入り、この場所で試料チューブの加熱を開始し、軸方向に上昇する間冷却されつづける。試料チューブの上側の領域における加熱された空気流の温度は、したがって、常に、下側の領域によりも低いであろうし、それにより必然的に試料チューブの上側領域の調温効率を低下させる。その結果、常に、軸方向の温度勾配が生じ、この温度勾配は、単位時間あたりの空気の量を増大させることにより幾分低減できるが、原

理的に防止することが不可能である。そればかりか、この対応策も大いに制限されている。なぜならば、もし単位時間あたりの空気の量が大きすぎれば、試料チューブを振動の影響なしに位置決めしたり、しかるべく回転させたりすることはもはや保証できなくなるからである。

【0011】RF場の吸収挙動に関して調温手段を対応して選択することにより、RF場に対するほとんど完全な透明性を得て、試料からRFコイル装置への測定信号の可能な限り自由な通過を可能にしようという努力がなされる。

【0012】本発明のNMRプローブの調温手段は、技術的に全く異なる方法により、例えば、電流を用いて加熱することにより、しかし、また試料チューブの周囲の領域の放射又は熱伝導によっても実現され得る。

【0013】本発明のNMRプローブヘッドの特に好ましい態様は、調温手段が、試料チューブをRF受信コイル装置の軸方向領域において半径方向に囲み、1mm未満、好ましくは、50 $\mu$ m未満の半径方向の厚さを有する層であって、波長範囲100nm $\leq \lambda \leq$ 100 $\mu$ mにおける放射を少なくとも部分的に吸収し、波長範囲 $\lambda > 100$ nmにおける放射に対して透過性を有する材料で形成された層を備えて成る。この層における熱放射の吸収は、対応する軸方向領域における試料チューブの温度制御を可能にする。

【0014】本発明に係るNMRプローブヘッドは、この層を均一に加熱する加熱手段を備えることが好ましく、この加熱手段は、異なる技術的手段により設計可能である。

【0015】好ましい別の発展形態においては、加熱手段は、この層に波長範囲100nm $\leq \lambda \leq$ 100 $\mu$ mの放射、特に熱放射を照射する装置を備え、それにより、この層を接触せずに均一に加熱する。

【0016】上記層を照射する装置は、好ましくは、RF受信コイル装置に向いた側の室温穴の側に配置される。受信コイル装置は、一般に、真空化された領域に収納されるので、熱放射は、障害なしに、真空を通して、加熱層に達することができる。

【0017】さらに発展した態様においては、上記層がRF受信コイル装置に面する室温パイプの側に配置され、特に省スペース性を有する。

【0018】すでに室温パイプを構成するのに使用可能な多くの材料が、所望の波長範囲において、吸収を行なうので、上記照射を用いた加熱は特別な放射吸収層を必要としない。

【0019】放射吸収加熱層は、大きな領域で室温パイプを囲んでよい。あるいは、この層は、周辺方向に互いに離隔して配置された軸方向に延在する細片として室温パイプの周囲に配してもよい。

【0020】他の発展態様としては、上記層が導電性を有し、電圧の印加により加熱可能であることが特に好ま

しい。

【0021】それに代わり、あるいは、それに加えて、更なる態様においては、調温手段は、各々出線及び帰線導体を備えて成り、良好な導電性を有する、薄い、特に層状の材料の1以上の加熱コイルから成る。各加熱コイルの出線及び帰線導体は、互いに電氣的に一端で接続され、他端で電流源から加熱電流を供給されることが可能である。

【0022】この態様のさらに発展した態様においては、加熱コイルは、試料チューブをRF受信コイル装置の軸方向領域において半径方向に囲み、1mm未満、好ましくは、50 $\mu$ m未満の半径方向の厚さを有し、波長範囲 $\lambda > 100$ mmにおける放射に対して透過性を有する導電性の層から形成されることを特徴とする。この層は、上述の態様におけるように放射吸収性で、2つの異なる方法での加熱を可能にするものであってよい。

【0023】特に好ましい態様においては、加熱コイルの出線及び帰線導体は、電流が流れている間の外乱性磁場の発生をできるだけ少なくするために、互いにできるだけ小さな間隔でバイファイラ巻き状に配置される。

【0024】なお、加熱コイルの出線及び帰線は、絶縁層又は絶縁細片により互いに電氣的に絶縁されて重ねて配置された2つの長手の細片から成るのが有利である。

【0025】さらに好ましい別の態様においては、加熱コイルの出線及び帰線は、異なる磁氣的感受性を有する材料であって、各加熱コイル全体が外部に対して磁氣的に補償されて、記録されるNMRスペクトルの解像度を劣化させるであろう通電中の余分の磁場の形成を防止するように選択される材料から製造されることが好ましい。

【0026】調温手段は、1以上の加熱コイルが室温パイプの周囲に螺旋状に配置されるように幾何学的に設計することができる。

【0027】代わりに、数個の、好ましくは少なくとも8個のz軸と平行に延在する加熱コイルを、室温パイプのz軸の周りに周辺方向に互いに離隔させて配することも可能である。

【0028】有利なのは、加熱コイルの空間的な向きが、加熱コイルがRF受信コイル装置と最小限度で結合されるような向きであることである。

【0029】できるだけ良好な導電性を示す材料（例えば銅）を有する加熱コイルが好ましく、その場合、導体は、四角形（正方形でもよい）又は円形の断面（一般に、10 $\mu$ m $\times$ 10 $\mu$ m以下の大きさ）を有する。結果として全体として非常に小さい表面を覆うので、室温パイプは、RF場に対して良好な透過性を維持し、RF損失は、加熱導体の表面が小さいことと良好な電氣的（したがってRF）伝導性の両方により非常に低い。

【0030】上記態様のさらに別の発展態様においては、電流源と加熱コイルとの間にローパスフィルタを設

けて信号ひずみや残留減衰量を最小化してもよい。

【0031】別の発展態様においては、電流源と加熱コイルとの間に、共鳴周波数がNMR測定にとってもっとも感受性の高いRF周波数である並列共振回路を設けることも好ましい。そのような除波回路も、外乱信号のRF受信コイル装置への伝達を防止し、加熱コイルを介してのRF信号の不要な結合による消失（coupling-out）を最小化することができる。

【0032】更なる態様においては、電流源は、静磁場における外乱をできるだけ小さく保つために、加熱コイルに交流を供給するのが有利である。

【0033】なお、加熱コイルを通る加熱電流 $I_H = I_0 \cdot \cos \omega_H t$ の角周波数 $\omega_H$ は、それにより、対応する側波帯がすべて観察されるNMRスペクトル窓の外部にあるように選択されるべきである。

【0034】特に、 $1 \text{ kHz} \leq \omega_H / 2\pi \leq 10 \text{ MHz}$ 、好ましくは、 $10 \text{ kHz} \leq \omega_H / 2\pi \leq 1 \text{ MHz}$ が成立するべきである。一般に、調温手段、特に室温パイプそれ自身、加熱層及び／又は過熱コイルが、対応する加熱手段の全表面に沿って特に均一な加熱を可能にし、試料チューブにおける温度勾配の形成を打ち消すように働く良好な熱伝導性を有する材料から形成されれば有利である。

【0035】本発明のNMRプローブヘッドの特に好ましい態様は、RF受信コイル装置と室温パイプとの間に、半径方向に室温パイプを囲み、z軸方向に延在する放射シールドであって、RF場に対してほとんど完全な透過性を有し、又はRF場に対して5%未満の、好ましくは1%未満の吸収性を少なくとも有するz軸方向に配向された1以上の材料から成る放射シールドを設ける。

【0036】極低温技術は、先般来、熱放射による損失を小さくするために放射シールドを用いてきたが、この方法は、冷却NMRプローブヘッドには直接応用できない。なぜならば、熱放射を反射する通常金属製の放射シールドは、測定試料からRF受信コイルへのRF場の伝搬を完全に阻止し又は少なくとも強く損なって、入力されるNMR信号が少なくとも大きく減衰され、歪められあるいは完全に利用不能となるからである。

【0037】本発明による課題の解決にしたがって、RFコイルと室温パイプとの間の真空中に設けられる放射シールドは、ただ単にz軸方向に配向された物質から成る。放射シールド材の軸方向の配向によって、その限定された感受性がNMR信号の解像度を損なうのを防止する。他方、当該放射シールド材の物理的性質は、ラジオ周波数放射の領域においては、できるだけ大きな透明性を持つべきである。ほとんどの場合、この材料特性は、失われた熱の測定試料側への戻り反射があまり大きくないというそれに関連した不利を有する。

【0038】放射シールドが半径方向において互いに最小限離れており、互いに接触していないか、せいぜい、

点で、あるいは線で接触していて、熱的な「短絡」に至るであろう半径方向の個々の放射シールド間の直接の熱伝導を防止するのが有利である。放射シールド間のたまにおきる接触は、特に選ばれた材料の熱伝導性が非常に低い場合は、大きな問題ではない。個々の接触ポイント又は線が、互いに十分間隔が空けられている限り、半径方向に配された放射シールドの全体の熱伝導は、本発明の目的からはほとんど無視してよい。

【0039】さらに発展した態様においては、 $10\mu\text{m} \leq \lambda \leq 100\mu\text{m}$ の波長範囲の放射を反射あるいは少なくとも吸収し、 $100\text{mm} > \lambda$ の波長範囲の放射に対して透過性を有する材料から、放射シールドが構成されることが特に好ましい。前者の波長範囲は、測定試料と冷却されたNMRコイル間の温度差に対応する約20K～300Kの間の温度での熱放射に対応する。後者の波長範囲は、3GHzより低い周波数の放射に対応し、その場合、NMR測定に対して重要なRF範囲は、数MHzと約1GHz弱との間にある。

【0040】考慮されるRF範囲においてほとんど吸収による損失がなく、他方上記の熱放射範囲において透過性を有しない最適の材料は、例えば、ガラス又は石英である。

【0041】本発明に係るNMRプローブヘッドの放射シールドは、理論的には、室温パイプを同軸に囲むチューブとして構成可能である。しかし、チューブ材は、通常厚みが大きすぎるであろう。放射シールドは、また、一方向箔から構成することもできるが、その製造及び処理は比較的困難である。z軸方向に沿う箔の配向は、例えば、機械的な引張応力を加えることにより実現することができる。それに対して、ある態様においては、放射シールドが一方向繊維から製造されることが好ましい。対応する好適な材料から成るこの種の一方向繊維は、市販されている。

【0042】これらの繊維は、繊維マットから成るのが好ましくは、特に、直径 $10\mu\text{m}$ 未満、及び全体の厚さが約 $30\mu\text{m}$ の繊維から製造された繊維ガラスマットから成るのが好ましい。そのような繊維ガラスマットを用いるときは、個々の円筒状の放射シールドの半径方向の配列を設ける代わりに、室温パイプの周りにその真空側に螺旋状に数層に繊維ガラスマットを巻くことが好適であろう。

【0043】さらに特に好ましい態様においては、放射シールドは、z軸方向に配向された棒材又は繊維、好ましくは、ガラス繊維及び／又は石英繊維から成り、半径方向に室温パイプの軸を中心に配置される。この種の繊維は、直径 $10 \sim 50\mu\text{m}$ のものが利用可能である。5 $\mu\text{m}$ 未満の直径を有するガラス製のフィラメントも利用可能であるが、これは多分加工するのが困難である。

【0044】さらに好適な態様においては、放射シールドは、個別のフィラメントよりやや高い全体的な機械的

安定性を有する繊維の束からなり、したがってより加工しやすく、棒材に類似している。

【0045】本発明の各態様においては、棒材又は繊維は、空間的に支持されない状態で配置して、その端部においてのみ固定してよい。

【0046】あるいは、棒材又は繊維は、室温パイプに対して同軸に配置された支持パイプに、好ましくは、RF受信コイル装置に面する室温パイプの側に取り付けてよい。

【0047】さらに好ましい態様においては、棒材又は繊維は、接着による測定用試料からRF受信コイルへのRF放射の減衰を防止するために、RF放射に対して透過性の接着剤を用いて支持パイプ又は室温パイプに取り付けられる。

【0048】さらに他の有利な態様においては、棒材又は繊維は、室温パイプの周りに周辺方向に密集して詰められ、半径方向に「見た」ときの目視可能な隙間がないようにする。このようにして、棒材又は繊維は、各々周辺方向に結合された放射シールドを形成する。

【0049】本発明に係るNMRプローブヘッドのある態様においては、測定位置の試料チューブをセンタリングするために室温パイプの軸を中心に、センタリング手段を配することが特に好ましい。冷却NMRプローブヘッドの作動中に生じうる、z軸に対して半径方向に延在する横方向の温度勾配は、単位面積あたりの熱損失と、調温用ガスの質量流量の逆数と、試料チューブ軸の室温パイプのz軸からの変位又は角偏差を含む対称係数の積として与えられる。この対称性は、全体の積における係数として現れるので、室温パイプ内における測定用試料の僅かな傾きでも調温用の流れに対して大きな影響を有する。したがって、提案されたセンタリング手段は、温度勾配を低減すること及びNMR信号の品質の改善に関してさらにかんりの効果を有し得る。

【0050】特に簡単に実現できる更なる発展した態様においては、センタリング手段は、室温パイプと試料チューブとの間に配設され、室温パイプのz軸を中心として対称に配分される1以上のスペーサから成る。

【0051】これらのスペーサは、測定位置の試料チューブの底部の領域に、及び／又は、試料チューブに面する室温パイプの側の室温パイプの装入開口部の領域に配設してもよい。あるいは、これらのスペーサは、RF受信コイル装置の軸方向全長に亘り延在してもよい。

【0052】別の発展した態様においては、スペーサは、測定位置の試料チューブとは反対側を向いたその各端部において室温パイプと剛固に接続され、その測定位置の試料チューブ側のその各端部は、試料チューブに向かって膨れたビードを有し、その自由な脚部は、室温パイプに着座している、z軸方向に延在する弾性を有する細長い細片から成る。

【0053】NMR測定の外乱を防止するために、スペー

一サは、RF放射に対して透過性の材料から製造されるべきである。

【0054】好ましい別の態様においては、スペーサは、約100 $\mu$ mの厚さとz軸を横断する約0.5mm~2mm、好ましくは約1mmの幅を有するシート状金属片から成る。

【0055】本発明の他の有利な態様は、本発明の説明及び図面から抽出することができる。上述の及びこれから述べる特徴は、本発明にしたがい、個別に又はまとめて、いかなる任意の組み合わせにおいても用いることが可能である。図示し、説明された態様は、網羅的な列挙としてではなく、本発明を説明するための例示としての性格を有すると理解されるべきである。

【0056】

【発明の実施の形態】本発明を添付の図面を参照してその実施の形態により、より詳細に説明する。

【0057】図1は、室温パイプ4の内部パイプ5の軸方向領域に調温手段11を備えて成る本発明に係るNMRプローブヘッドの縦断面略図とz軸に沿う関連する温度依存性を示す。調温手段11は、例えば、加熱手段19を用いた内部パイプ5の領域における室温パイプ4上の対応する面の電熱及び/又は放射熱により実現できる。図の右側に示すz軸に沿う温度依存性は、調温手段がない場合(実線)と調節された調温手段を有する場合(破線)の状況を示し、後者の場合、全z軸に亘りほとんど一定の温度が示される。

【0058】本発明のNMR試料ヘッドの更なる詳細は、中でも、下記において説明される図10aから抽出可能である。

【0059】本発明の装置の動作を以下に説明する。

【0060】図2は、従来のNMRプローブヘッドの断面を示し、放射性的熱流Qは、試料チューブ6から半径方向にRF受信コイル装置1の方に通る。なぜならば、受信コイル装置1は、約25Kの極低温に維持され、試料チューブ6は、下方から供給される調温された空気流8を用いて略室温に維持されるべきであるからである。試料チューブ6からの熱放射は、調温流8により供給される熱を考慮に入れて、図2の右側に模式的に示すように、試料チューブ6内で軸方向の温度依存性を有することになる。

【0061】試料物質7内の比較的高い温度勾配は、しばしば、記録されるNMRスペクトルに好ましくない劣化をもたらす。化学シフトの温度依存性のため、線幅が大きくなり、2つの物質の同時シミング(shimming)を妨げることがある。この効果は、水の場合特に顕著である。

【0062】また、もし温度勾配が臨界値を超えると対流効果も生じうる。その結果としての変動は、シミング及びNMR実験の最中の安定性をかなり損なうことがある。z軸方向の温度勾配に加えて、もし、試料チューブ

6が室温パイプの中央に正確に位置決めされなければ、図3aの水平方向断面に模式的に示すように、横方向の勾配も発生し得る。

【0063】左(L)側と右(R)側との間の異なる流れ抵抗の結果として生じる互いに異なる質量流量により、いずれの側にも異なる長手方向勾配が生じ、横方向温度勾配になるが、これは、図3bに示すように頂部に行くほどはっきりする。示された3つの温度依存性のうち、中央のものは、対称的な場合を示す。

【0064】この勾配は、さらに、図4aに模式的に示されるように、通常液体である試料物質7中における対流の形成を促進する。z方向の関連する温度依存性を図4bに示す。右側(=R)の温度依存性はそのため左側(=L)の温度依存性とかなり相違することがある。

【0065】この効果をうち消すには、室温パイプ4の中心部5を良好な熱伝導性を有する材料から製造しそれによって、横方向の温度勾配(x-y方向)をかなり低減することである。しかし、無視できるほど小さいRF放射吸収性を有し、また、必要とされる高い熱伝導性も示す材料のみが使用可能である。具体例は、サファイヤである。

【0066】図5は、低い熱伝導性(破線)と高い熱伝導性(実線)での室温パイプ4、特に内部パイプ5の場合のこの状況を示す。z軸に沿う温度依存性は、それによってほとんど影響されることはありえない(その2つの極値の平均であること以外)。試料チューブ6の上部の取り付け点直前の温度依存性のみが改善可能である。室温パイプ4に単に熱伝導対策を施すだけでは非線形な温度勾配を除去することはできない。

【0067】これが本発明の出発点であり、本発明により、RF受信コイル装置1と試料チューブ6との間に、z軸方向に延在し、半径方向に試料チューブを囲み、RF場に対してほとんど完全な透過性を有する調温手段11が配置される。

【0068】図面にはさらには表されていない本発明の実施の形態においては、調温手段11は、加熱手段19から成る。試料チューブ6の上にさらに層を配置し、熱放射を吸収すると、図1に関して上述された試料チューブ6における軸方向の温度依存性のかなりの改善が達成される。

【0069】調温手段11は、補助的、付加的、あるいは代替的、そしてまた電氣的加熱素子から成つてよく、特に、図6aに示すように対向してz軸方向に室温パイプ4の内部チューブ5に沿う加熱コイル12、12'から成つてよい。

【0070】いずれの場合も、良好な熱伝導性を有する材料(例えばサファイヤ)の内部チューブ5を製造することが推奨される。

【0071】図6bは、実際には、防止されるべきである比較的大きな表面Aを有する加熱コイル12"を模式

的に示す。このコイルの表面Aはできるだけ小さくすべきである。なぜならば、大きすぎる表面の場合、電流が加熱コイルに流れたときに、それと垂直な方向に延在する磁場のために本発明のNMR試料ヘッドの測定位置における均一な磁場 $B_0$ のかかりの外乱が引き起こされるであろうから。

【0072】図6cは、内部チューブ5の周りに螺旋状に巻かれた加熱コイル12''を備える本発明の構成であり、その場合、2つの導電体間の表面は、上述の理由でできるだけ小さく保たれる。

【0073】更なる実施の形態においては、図7に示すように2つの薄い層13'、13''の加熱コイル13を形成することが有利であり得る。これらの層は、重ねて配置され、互いに薄い絶縁箔14により電氣的に隔離されている。これにより、電流が加熱コイルを流れたときの外乱性磁場の発生をほとんど防止できる。

【0074】上記層13'、13''の材料としては銅又はアルミニウムが好適であろう。酸化アルミニウムが絶縁層14に好適であろう。この種の構成は、層13'、13''を別々の材料とした組み合わせから成ってもよく、その場合、それらは加熱コイル13全体が外部に対して磁氣的に補償されるように選択されるべきである。

【0075】使用されるもっとも感受性の高いRF受信コイルに対して調温手段11を適切な方向に向ければ、RF受信コイル装置1の電磁氣的結合が最小化される。

【0076】信号のゆがみ、妨害信号、及び残留減衰量を最小化するためには、本発明の調温手段11の電氣的に過熱される変形例は対応する加熱コイル12の上流にローパスフィルタ15（図8a参照）を備えるべきである。

【0077】図8bは、さらに改良された実施の形態を示し、この実施の形態では、電氣的な除波回路16、16'が測定されるべきRF周波数を阻止する加熱コイル12の2つの入力部の上流に接続され、測定される周波数のゆがみや減衰などのNMR測定に対する加熱電流の影響をさらに最小化する。交流が加熱コイル12を流れる加熱電流として用いられる場合は、交流の角周波数を、それにより発生する側波帯が観察されるNMRスペクトル窓の外になるように選択することができる。

【0078】加熱効率は、底部から室温パイプ4に流入する調温ガス8の温度 $T_{in}$ での予期される半径方向の熱の流れに応じて恒久的に設定することができ、その温度の4乗に比例して補正できる。

【0079】他の実施の形態は、加熱力の能動的な調節を可能にする。この目的のためには、室温パイプ4の内部パイプ5の下端部及び上端部の2つの温度計17、17'が現在の温度を測定し、それを調温手段11を制御する制御回路18に供給する。もっとも簡単な場合は、制御回路18は、作動増幅器18'から成つてよく、それは、温度計17、17'の2つの信号を受信し、その差

分信号をレギュレータ18''に送り、レギュレータ18''が最終ステップ18'''を制御する。この最終ステップ18'''が次に調温手段11、特に加熱コイル12に、対応する加熱電流を供給する。

【0080】図10aに模式的に示される本発明に係るNMRの実施の態様は、z軸に関して対称に、軸方向に延在する室温パイプ4の周囲に配されたRF受信コイル装置1を備えて成る。室温パイプ4は、NMR測定により検査されるべき試料物質7を入れた試料チューブ6を収納する役目を果たす。

【0081】RF受信コイル装置1は、熱伝導体2に装着されるが、この熱伝導体2は、RF受信コイル装置1を極低温、通常は、 $T_1 \approx 25\text{ K}$ に冷却する役目を果たす。

【0082】室温パイプ4の上部及び下部は、NMRプローブヘッドのケーシング3に接続されるが、その中心部は、RF場に対して透過性の内部パイプ5（主としてガラス製）から成る。試料チューブ6は、室温パイプ4内部に軸方向に突出し、ガス流8により測定中所望の温度に維持される。ガス流8は、室温 $T_2 \approx 300\text{ K}$ に略調温される。

【0083】図10a及び図10bに明確に示されるように、受信コイル装置1と室温パイプ4との間に、室温パイプ4を半径方向に囲み、z軸方向に延在する幾つかの放射シールド9が配置されている。放射シールド9は、z軸方向に配向され、RF場に対してほとんど完全な透過性を有する材料で作られている。放射シールド9は、図10bに明瞭に示されるように、半径方向に互いに離隔され、互いに接触してないか、せいぜい点接触あるいは線接触する程度である。それらは、0.1mm未満、好ましくは、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満の半径方向厚さを有する。放射シールド9は、好ましくは、ガラス又は石英から製造される。

【0084】本発明で必要とされる材料のz軸方向の配向を得るために、放射シールド9は、一方向箔、一方向織物、特に繊維ガラスマット、軸方向に延びる棒材もしくは繊維、好ましくはガラスもしくは石英繊維又は繊維束から形成してよい。

【0085】放射シールド9は、空間内に支持されない状態で配置してその端部でのみ取り付けられるようにしてよく、あるいは、実施の形態のように室温パイプ4に取り付けてもよい。

【0086】わかり易くするために、図10a及び10bには、本発明に係るセンタリング手段を示していないが、上述のいかなる態様としても、組み込むことが可能である。

【0087】図11a及び11bは、最後に、本発明のNMRプローブヘッドの好適な実施の形態を示し、図示された態様においてはz軸の周りに対称的に配置された4つのスペーサ10を有するセンタリング手段を備えて

成る。室温パイプ4内において試料チューブ6に対して施された適切なセンタリングは、対流を防止し、したがって上述のように、試料物質7内における温度勾配の形成を防止する。

#### 【0088】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、極低温に冷却可能なRF（無線周波数）受信コイル装置（1）と、z軸方向に延在してNMR測定により検査されるべき試料物質（7）が入った試料チューブ（6）を収納する室温パイプ（4）とを備えて成るNMR（核磁気共鳴）プローブヘッドにおいて、前記RF受信コイル装置（1）と前記試料チューブ（6）との間に、z軸方向に延在し、半径方向に試料チューブ（6）を囲む調温手段（11）であって、RF場に対してほとんど完全な透過性を有するか、又はRF場に対して5%未満、好ましくは1%未満の吸収率を少なくとも示す調温手段（11）が配置されるようにしたので、NMR測定を損なうことなく、z軸方向の温度勾配をかなり低減することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、調温手段を含む本発明に係るNMRプローブヘッドのRF受信コイル装置の近傍におけるz軸方向に沿う縦断面略図を、z軸方向の関連する温度依存性の略図とともに示す図である。

【図2】z軸方向の関連した温度依存性の略図とともに示す従来技術の冷却NMRプローブヘッドの縦断面略図である。

【図3】図3aは、室温パイプに非対称的に導入される試料チューブを有する装置の水平断面略図であり、図3bは、図3aの装置に関連したz軸方向の温度分布を示す略図である。

【図4】図4aは、室温パイプを、非対称的に導入された試料チューブと測定試料内に示される対流とともに示す縦断面略図であり、図4bは、図4aの装置の左右の側のz軸方向の関連する温度依存性を示す略図である。

【図5】試料チューブが非対称的に室温パイプに導入され、RF受信コイルの領域にある室温パイプの内側が良好な熱伝導性を有する場合の、z軸方向の調温ガスの概略温度依存性を示す略図である。

【図6】図6aは、室温パイプに沿って延在する2つの対向する電熱コイルを有する本発明の実施の形態の略図であり、図6bは、図6aに対応し、加熱コイルで囲まれた表面Aがより大きい場合を示す略図であり、図6cは、螺旋状の加熱コイルを有する実施の形態を示す略図である。

【図7】絶縁箔によりより離隔された加熱コイルの2つの薄い層を有する実施の形態の略図である。

【図8】図8aは、上流にローパスフィルタを備えた加熱コイルの回路図であり、図8bは、図8aに対応し、しかし下流に除波回路を備えた回路図である。

【図9】加熱手段と、温度センサと、電子温度制御を備えて成る本発明の構成の縦断面略図である。

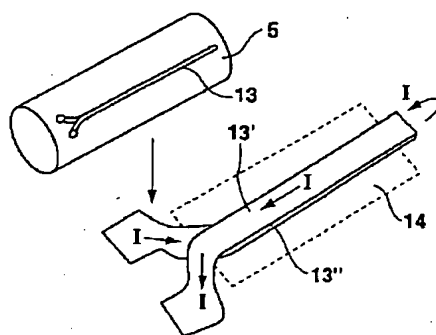
【図10】図10aは、室温パイプとRF受信コイル装置との間に熱シールドを有する本発明のNMRプローブヘッドの縦断面略図であり、図10bは、図10aの装置のRF受信コイル装置の軸領域における水平断面略図である。

【図11】図11aは、センタリング手段を備える本発明の構成の縦断面略図であり、図11bは、図11aの装置の水平断面略図である。

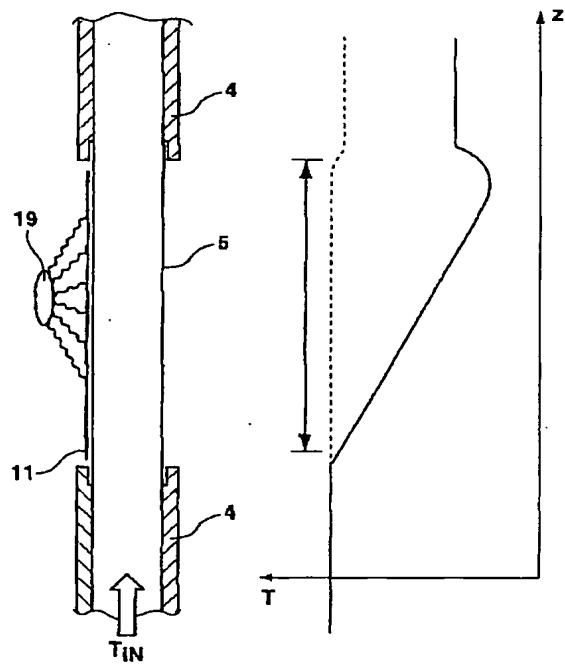
#### 【符号の説明】

- 1 受信コイル装置
- 4 室温パイプ
- 5 内部パイプ
- 6 試料チューブ
- 8 ガス流
- 9 放射シールド
- 10 スペース
- 11 調温手段

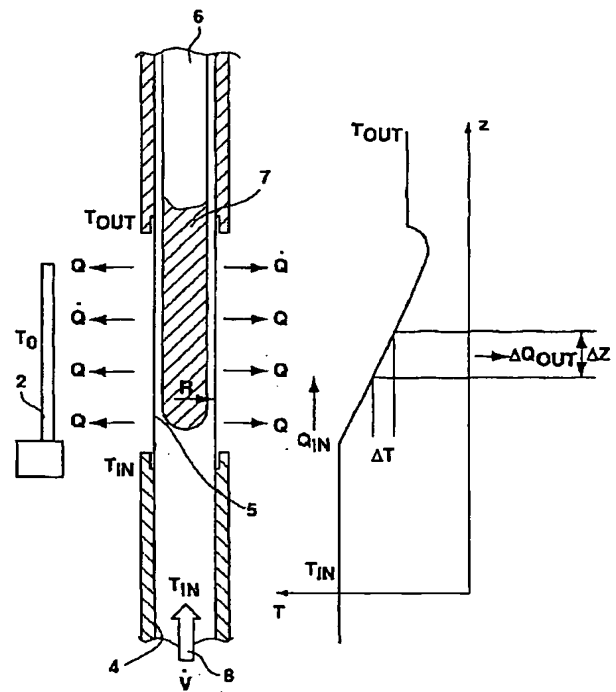
【図7】



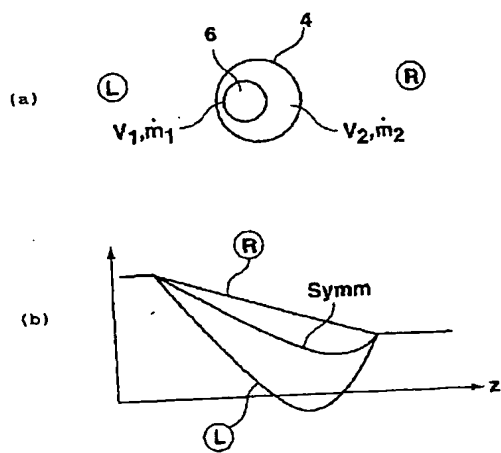
【図1】



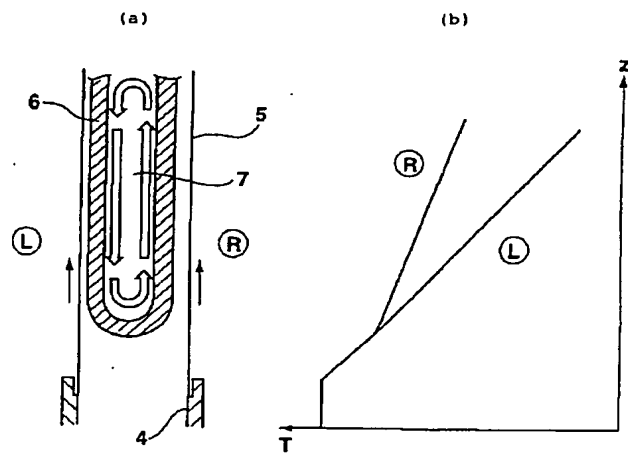
【図2】



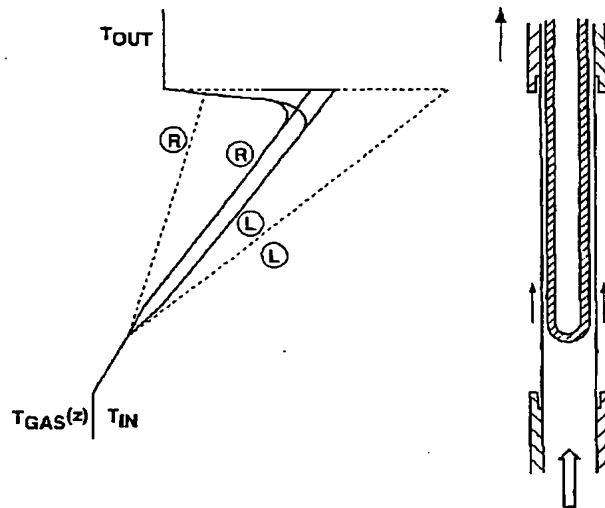
【図3】



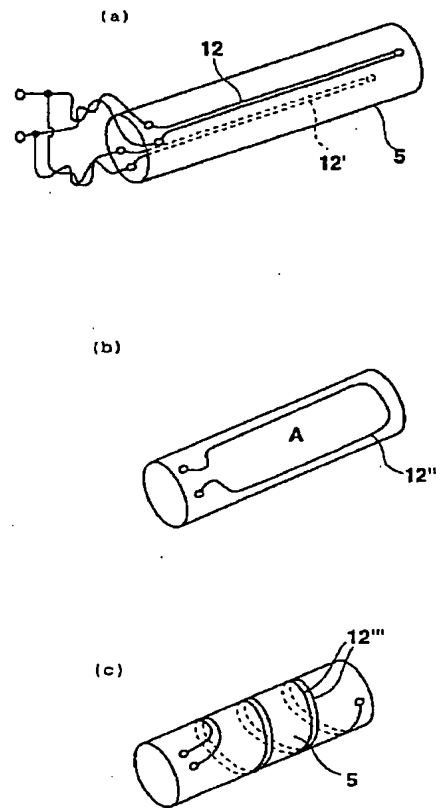
【図4】



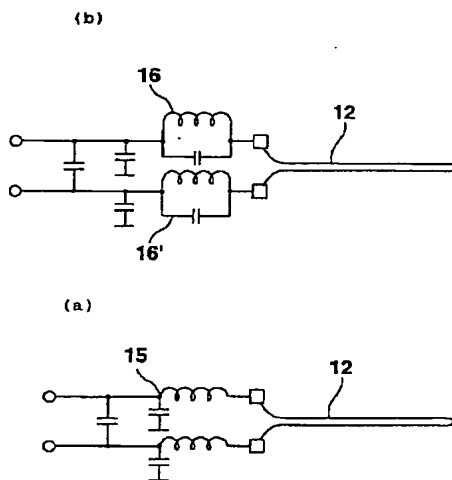
【図 5】



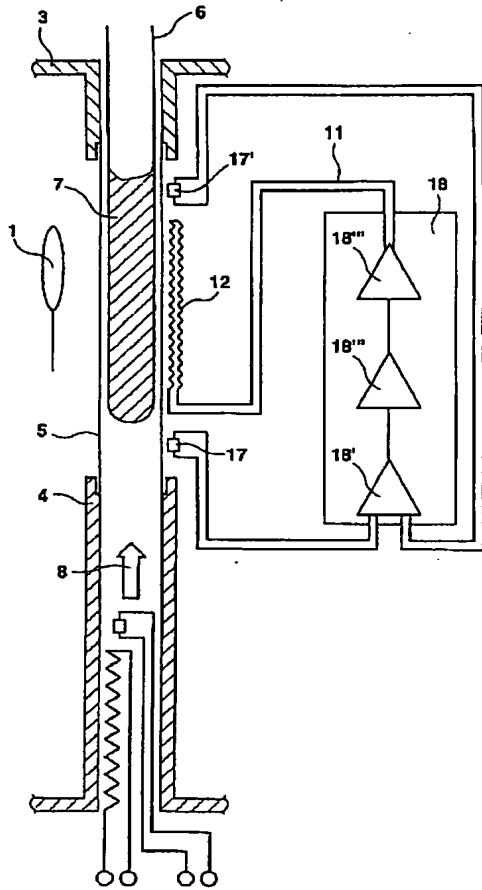
【図 6】



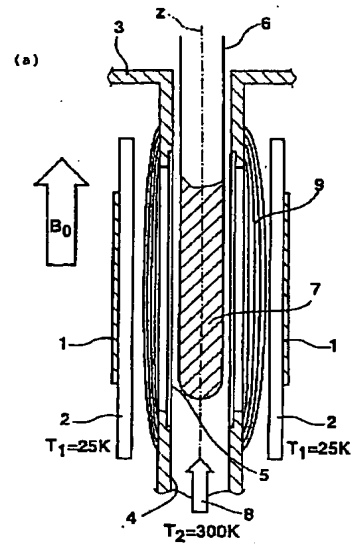
【図 8】



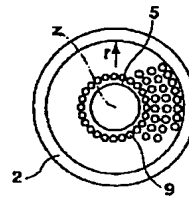
【図 9】



【図 10】

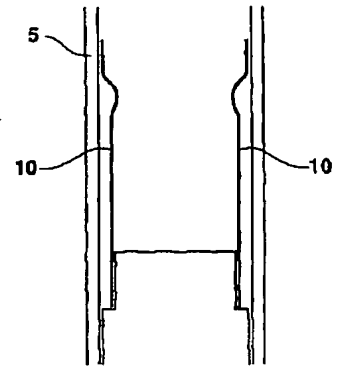


(b)



【図 11】

(a)



(b)

